

## ĆWICZENIE 7

### WPLYW GĘSTOŚCI PRĄDU NA POSTAĆ OSADÓW KATODOWYCH MIEDZI

#### WPROWADZENIE

Osady miedzi otrzymywane na drodze katodowego osadzania z kwaśnych roztworów siarczanowych mogą charakteryzować się różnorodną budową. W zależności od warunków prowadzenia elektrolizy uzyskuje się warstewki metaliczne lśniące, gładkie, zwarte, dobrze przylegające do podłoża lub osady luźne, gąbczaste, proszkowe o tak rozdrobnionym ziarnie, iż mają kolor czarny. Między tymi strukturami granicznymi występują stany pośrednie, o wielkości ziaren zmieniających się w szerokich granicach.

Metale osadzone elektrolitycznie posiadają zwykle strukturę krystaliczną (przy odpowiednio dobranym składzie roztworu można uzyskać strukturę amorficzną). Podstawowymi czynnikami, które wpływają na jakość osadów katodowych są: gęstość prądu, stężenie jonów metalu w kąpeli, temperatura, intensywność cyrkulacji roztworu i obecność substancji dodatkowych. Jeśli proces elektrolizy prowadzi się w stałych warunkach składu kąpeli, temperatury i mieszania, wówczas struktura wydzielanego metalu jest uzależniona od stosowanej gęstości prądu. Wzrost katodowej gęstości prądu prowadzi do tworzenia się warstewek coraz mniej zwartych, o coraz drobniejszym ziarnie, a w końcu osadów proszkowych.

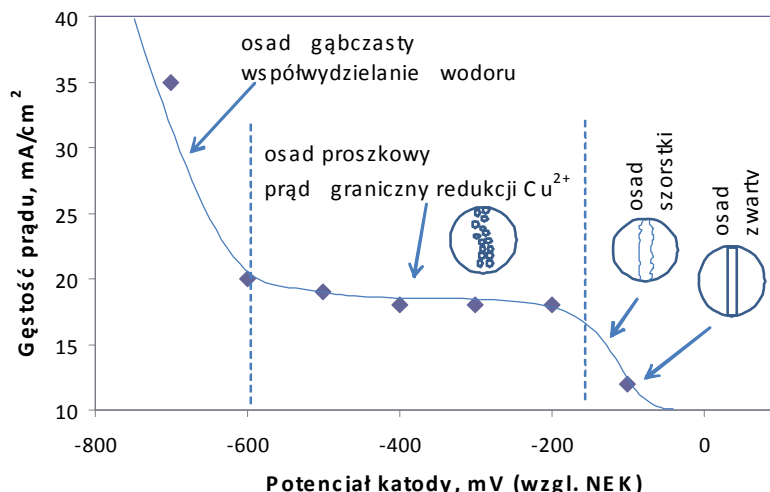
W procesie tzw. *elektrokryształizacji* można wyróżnić dwa etapy narastania warstwy metalicznej:

- tworzenie zarodków kryształizacji (nukleacja)
- wzrost kryształów

Oba etapy bieżą z określonymi szybkościami. Jeśli szybkość nukleacji jest większa od szybkości wzrostu kryształów wówczas tworzą się osady drobnokrystaliczne lub proszkowe. Natomiast jeśli szybkość wzrostu kryształów jest większa od szybkości tworzenia się zarodków kryształizacji wówczas tworzą się zwarte warstewki grubokrystaliczne.

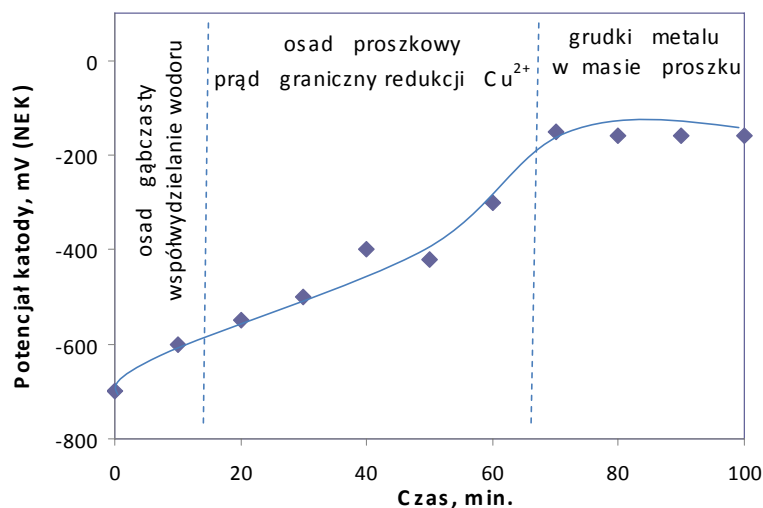
Szybkość zarodkowania zwiększa się ze wzrostem gęstości prądu, spadkiem stężenia jonów metalu przy granicy faz: katoda-elektrolit oraz wzrostem intensywności hamowania procesu (np. poprzez stosowanie związków kompleksujących, dodatków organicznych), którego miarą jest nad napięcie (rys.7.1). Jeśli reakcja katodowa biegnie w obszarze aktywacyjnym (nad napięcie aktywacyjne) wówczas powstają zwykle osady zwarte o strukturze kolumnowej i równoosiowe. W obszarze kontroli dyfuzyjnej tworzą się luźne osady dendrytyczne i proszki. Maksymalną szybkość zarodkowania osiąga się zatem w warunkach prądu granicznego (nad napięcie dyfuzyjne) – w tych warunkach szybkość redukcji jonów osiąga najwyższą wartość, a stężenie jonów metalu przy powierzchni elektrody jest bliskie zeru. Należy zatem sądzić, iż proszki metaliczne można uzyskać na drodze elektrolizy gdy stosunek stosowanej gęstości prądu do gęstości prądu granicznego jest równy lub większy od jedności ( $i/i_{gr} \geq 1$ ).

Przy danym stężeniu jonów metalu w elektrolicie i w stałej temperaturze wartość prądu granicznego zależy przede wszystkim od intensywności mieszania kąpeli.



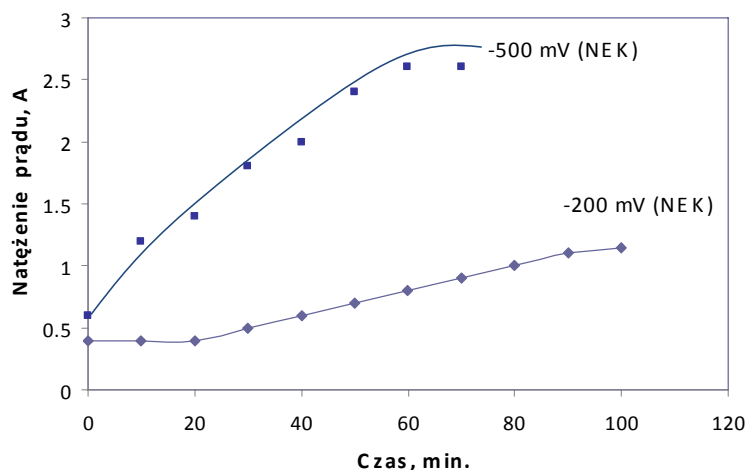
Rys.7.1. Wpływ katodowej gęstości prądu na strukturę osadów miedzi.

Tworzenie się osadów proszkowych połączone jest ze wzrostem rzeczywistej powierzchni katody. Należy pamiętać, że stosowanie w procesie elektrolizy stałego natężenia prądu nie jest równoznaczne z utrzymywaniem stałej gęstości prądu, a tym samym stałej szybkości zarodkowania. Towarzyszy temu zmiana potencjału elektrody w kierunku wartości dodatnich (zmniejszanie polaryzacji elektrody). W tak prowadzonym procesie po upływie dostatecznie długiego okresu czasu w masie proszku znajdować się będą większe grudki metalu (rys.7.2).



Rys.7.2. Zmiany potencjału podczas elektrolitycznego wydzielania miedzi przy stałym natężeniu prądu (początkowa gęstość prądu  $0,4 \text{ A/cm}^2$ )

Prowadzenie elektrolizy przy stałym potencjale katody eliminuje trudności w uzyskaniu proszku o jednorodnym uziarnieniu. W warunkach potencjostatycznych wzrost powierzchni elektrody wywołuje odpowiedni wzrost natężenia prądu, tak aby gęstość prądu pozostawała stała w trakcie całego procesu (rys.7.3).



Rys.7.3. Zmiany natężenia prądu podczas elektrolitycznego wydzielania miedzi przy stałym potencjale.

Postać osadów metalicznych otrzymywanych w procesie elektrolizy odgrywa istotną rolę w procesach technologicznych. Powłoki elektrolityczne uzyskuje się w obszarze kontroli aktywacyjnej procesu katodowego. Techniczne lub dekoracyjne powłoki (np. cynkowe, niklowe) muszą być zwarte, o wyrównanej powierzchni, bez wżerów. Z kolei w warunkach prądu granicznego uzyskuje się proszki metaliczne (np. miedzi) o różnej wielkości ziaren.

Należy jednak pamiętać, że w przypadku niektórych metali przebieg procesu katodowego w obszarze aktywacyjnym nie gwarantuje uzyskania powłok litych. Dotyczy to np. proszków srebra otrzymywanych z kwaśnych roztworów azotanowych. Zwarte powłoki srebrne otrzymuje się z roztworów zawierających substancje kompleksujące (np. cyjanki, amoniak).

## CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest określenie wpływu gęstości prądu i intensywności mieszania elektrolitu na strukturę osadów katodowych miedzi otrzymywanych z kwaśnego roztworu siarczanowego.

## MATERIAŁY I APARATURA

zasilacz prądu stałego  
 amperomierz  
 woltomierz  
 elektrolizer  
 nasycona elektroda kalomelowa  
 blacha miedziana  
 blaszki stalowe  
 klucz elektrolityczny  
 klucz elektrolityczny z kapilarą Luggina  
 mieszadło magnetyczne  
 mikroskop optyczny

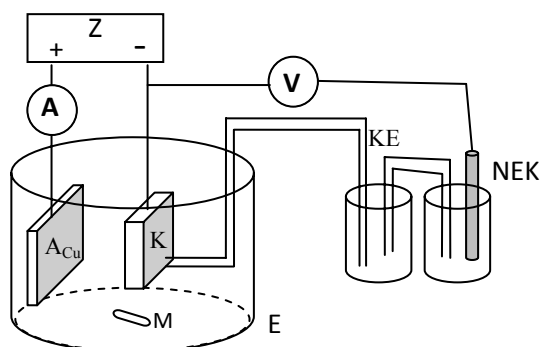
Elektrolit o składzie:  
 $15 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+} + 160 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$   
 KCl (roztwór nasycony)  
 alkohol skażony

## WYKONANIE ĆWICZENIA

Podczas ćwiczenia należy jakościowo ocenić wpływ gęstości prądu i szybkości mieszania roztworu na postać osadu katodowego miedzi. Ćwiczenie obejmuje trzy etapy:

- I. wyznaczenie katodowych krzywych polaryzacyjnych redukcji jonów  $\text{Cu}^{2+}$
- II. otrzymywanie osadów miedzi w oparciu o warunki prądowe określone w etapie I osad zwarty, proszkowy, gąbczasty)
- III. jakościowa ocena jakości otrzymanych osadów katodowych

1. Blaszki ze stali nierdzewnej, które będą stanowić katodę w elektrolizerze, należy przeczyszczyć papierem ściernym, przepłukać wodą, alkoholem i wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza. Wyznaczyć pole powierzchni elektrody.
2. Zestawić układ pomiarowy według schematu przedstawionego na rys.7.4. Elektrolizer ustawić na mieszadle magnetycznym. Elektrolizer i naczynko pośrednie oraz klucz elektrolityczny łączący oba naczynia należy napełnić kwaśnym roztworem siarczanu miedzi  $\text{CuSO}_4$ . Klucz elektrolityczny łączący naczynko pośrednie ze zlewką, w której zanurzona jest elektroda NEK (w  $\text{KCl}_{\text{nas}}$ ) należy napełnić nasyconym roztworem chlorku potasu  $\text{KCl}$ .



Rys.7.4. Schemat układu pomiarowego: Z – źródło prądu stałego; A – amperomierz; V – woltomierz; E – elektrolizer; K – katoda stalowa;  $A_{\text{Cu}}$  – anoda miedziana, M – mieszadło; KE – klucze elektrolityczne; NEK – nasycona elektroda kalomelowa.

3. Wyznaczyć katodowe krzywe polaryzacyjne<sup>1</sup> przepuszczając przez katodę prąd o natężeniach podanych w tabeli 7.1. Wartości potencjału należy odczytać po upływie ok. 30s od momentu ustawienia danej wartości natężenia prądu. Uzyskane wyniki zanotować w Tabeli 7.1. Krzywe należy wyznaczyć w roztworze niemieszanym i mieszanym (2 szybkości rotacji mieszadła).

<sup>1</sup> Przed wyznaczeniem katodowych krzywych polaryzacyjnych na katodzie stalowej należy osadzić cienką warstwę miedzi (5 min;  $0,5 \text{ A/dm}^2$ ).

Tabela 7.1.

Wyznaczanie katodowej krzywej polaryzacyjnej redukcji jonów  $\text{Cu}^{2+}$ .

Pole powierzchni katody  $S = \dots\dots\text{cm}^2$  Szybkość mieszania roztworu  $\omega = \dots\dots\dots\text{obr/min}$

Natężenie prądu $I, \text{mA}$	Gęstość prądu $i, \text{A/dm}^2$	Potencjał katody $E, \text{V (NEK)}$	Potencjał katody $E, \text{V (NEW)}$
0			
40			
60			
80			
...			
300			

- Na podstawie na podstawie przebiegu katodowych krzywych polaryzacyjnych uzyskanych w punkcie 3 należy wybrać trzy wartości gęstości prądu (natężenia prądu) odpowiadające warunkom tworzenia się litego, proszkowego i gąbczastego osadu miedzi. Stosując stałe natężenie prądu wybrane należy przeprowadzić osadzanie miedzi notując w Tabeli 7.2 co 1 min. wartość potencjału katody. Czas elektrolizy wynosi 15 min. Pomiaru należy wykonać przy różnych szybkościach mieszania roztworu.

Tabela 7.2.

Osadzanie miedzi przy stałym natężeniu prądu

Szybkość mieszania roztworu  $\omega = \dots\dots\dots\text{obr/min}$  Natężenie prądu  $I = \dots\dots\dots\text{A}$

Czas $t, \text{min.}$	Potencjał katody $E, \text{V (NEK)}$	Potencjał katody $E, \text{V (NEW)}$	Charakterystyka osadu katodowego
0			
1			
...			
15			

- Po zakończeniu pomiarów otrzymane osady katodowe należy poddać ocenie wizualnej oraz obserwacjom pod mikroskopem optycznym. Wyniki należy zanotować w Tabeli 7.2.

**OPRACOWANIE WYNIKÓW POMIARÓW**

- Na podstawie wyników doświadczalnych należy wykreślić katodowe krzywe polaryzacyjne w układzie współrzędnych  $i = f(E_{NEW})$ . Określić zakres polaryzacji aktywacyjnej i dyfuzyjnej procesu katodowej redukcji jonów miedzi(II) w różnych warunkach hydrodynamicznych.
- Wykreślić zależności potencjału katody od czasu uzyskane podczas osadzania miedzi przy stałym natężeniu prądu. Wyjaśnić zmiany potencjału w czasie elektrolizy.
- Opisać wygląd zewnętrzny otrzymanych osadów katodowych miedzi (barwa, połysk, struktura, jednorodność) w zależności od warunków prowadzenia elektrolizy.
- Przeprowadzić dyskusję uzyskanych rezultatów.